(11)Publication number:

57-145103

(43)Date of publication of application: 08.09.1982

(51)Int.CI.

CO8F 8/48

(21)Application number: 56-030686

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing:

03.03.1981

(72)Inventor: TAKAMATSU HIDEO

KONO NAOTAKE

(54) PRODUCTION OF CYCLIZED POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a cyclized polymer excellent in abrasion resistance, chemical resistance and adhesiveness, by cyclizing a specified low-MW isoprene polymer to which a maleic anhydride (derivative) has been added.

CONSTITUTION: A modified polymer is obtained by adding 0.3W12mol%, per isoprene monomer unit of polymer, maleic anhydride (derivative) to a low-MW isoprene polymer, cis-1,4-addition content ≤70%, viscosity-average MW10,000W 150,000, obtained by an anionic polymerization method, carrying out an addition reaction of the mixture by heating in the presence or absence of a solvent or a radical catalyst. Next, this modified polymer is dissolved in a solvent so that the concentration is 5W80% and then cyclized at room temperature to 200° C for 2W10hr in the presence of an organic sulfonic acid, a Friedal-Crafts catalyst, etc., so that the iodine value of the cyclized polymer is 100W300.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

SEST AVAILABLE COPY

19 日本国特許庁 (JP)

10特許出願公開

^② 公開特許公報 (A)

昭57-145103

⑤Int. Cl.³C 08 F 8/48

識別記号

庁内整理番号 6946—4 J

❸公開 昭和57年(1982)9月8日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

匈環化重合体の製造方法

②特

願 昭56—30686

⊘#

頭 昭56(1981)3月3日

⑫発 明 者 髙松秀雄

茨城県鹿島郡波崎町太田98

@発明者港野尚武

茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑪出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

個代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

環化重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

低分子量りエン重合体を環化する際に、低分子量りエン重合体としてシスー 1.4 結合機 7 0 %以上、分子量 10,000~150,000 の低分子量イソブレン系重合体に無水マレイン酸またはその誘導体を前配重合体のイソブレン単量体単位あたり 0.5~12 モル彩付加した変性重合体を用いることを特徴とする環化重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特定の官能基を有する化合物によって変性された低分子量イソプレン系重合体を出発 原料として用いる環化質合体の製造方法に関する。

天然ゴム(NR)や合成イソプレンゴム(IR) 等のイソプレン系ゴムは、酸性触媒の存在により 容易に現化され、それによつて得られる環化ゴム は、ポリオレフインに対する付着性、金属等への 接着性、射率数性および耐薬品性に優れる等の特 長を有しており、接着剤、塗料、印刷インキ用ビ ヒケル、電気絶縁材料等に利用されてきた。また 近年、分子機に反応性の高い二重結合を有するこ とから感光性材料への応用も試られている。

しかしながら、従来より環化重合体の出発原料として用いられてきた天然ゴム(NB)や合成は、協めて分子性の高に反対であり、溶解作業性が着しく劣り、環で高に反応であり、溶解作業性で行なわざるを得か、の生態性の反応により生理性を関かるとしてののはなり、というないのでなかった。また分はもかならず、ボリオレフィンや金属に対するを性もかならず、ボリオレフィンで金属に対するを

これらの欠点を解消するため、低分子量ゴムを 用いることが個々提案されてはいるが、それから 付られる現化煮合体もまた、接着性、樹脂との相 俗性の点で充分機足できるものではない。

本発明者等は、接着性、機能との相格性に優れ

特開昭57-145103(2)

本発明の製造方法において、まず第一に重要なことは、環化される変性重合体のベースとなる低分子量イソブレン系置合体が、特定のミクロ構造および分子量を有するものを用いることである。すなわち、前配低分子量イソプレン系置合体としては、そのシスー 1.4 結合が 7 0 %以上で、かつ

最終的に得られる理化室合体がフィルムとしての 性能が劣つたものとなり、例えば歯科、印刷ィン キとして用いた場合にその歯膜が脆いものとなり、 実用に供し得ない。したがつてこのような観点か ら好ましくはシスー 1.4 結合量 8 0 %以上が望ま しい。なお、このシスー 1.4 結合量は奈外線吸収

分子量が10,000~150,000 であるととが必要で

シスー 1,4 結合量が上記範囲より少な過ぎると、

ある。

また、分子量が 1 0,0 0 0 未満であると、得られる環化重合体は、そのフィルム物性が悪く、歯科として使用した場合に歯膜が劣化しやすく、脆いものとなる。逆に分子量が 1 5 0,0 0 0 を魅えると、得られる環化重合体は溶解に溶解して使用する場合に溶液粘度が高くなり過ぎて作業性が奢しく悪

スペクトル法により求められるものである。

望ましい分子量は 2 0,0 0 0 ~ 8 0,0 0 0 程度である。 なお、本発明でいう分子量とは粘度平均分子量 (Mv)を意味し、 3 0 でのトルエン溶液中で脚定

いものとなつてしまう。このような点より、より

される極限粘度([マ])により次式から算出される ものである。

 $[7] = 1.21 \times 10^{-4} \text{ My}^{6,77}$

前述したアニオン重合法によつて製造される低分子量インプレン系ゴムは、イソプレン単量体あるいはイソプレン単量体と少量のブタジェンやステレン等のイソプレンと共置合しうる単量体とを 重合容様の存在下あるいは不存在下にリチクム系

飛台触媒を用いて罵合することによつて得られる。 リチウム系電合触媒の代表的な例としては、金属 リチウム、またはメチルリチウム、プロピルリチ ウム、ブチルリチウム、ローナフチルリチウム、 メチレンジリチウム あるいは シスチレニルリチゥ ム等の有機リチウムなどが挙げられる。低分子量 イソプレン系重合体の分子量は、よく知れている ように、イソプレン単量体と触媒との使用比率で 容易に制御される。また夏合触媒は重合の制御が 容易であり、使用する方が適切であり、その例と してはn-ブタン、イソペンタン、n-ヘキサン、 ローヘプタン、ベンゼンあるいはキシレン等の不 活性炭化水素が挙げられるが、重合系に極性の炭 化水素化合物が存在すると得られる重合体のシス - 1.4 結合量が小さなものになる場合が多いので その使用に際しては智慧しなければならない。

このような特定のミクロ構造および分子量を有する低分子量イソプレン系置合体は、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、マレインアミドあるいはマレインイミド等の無水

マレイン酸誘導体を付加させることによつて変性 低分子量イソプレン系置合体にされ、異化置合体 の出発原料とされる。低分子量イソプレン茶量合 体への無水マレイン酸またはその誘導体の付加反 応は、例えば低分子量イソプレン系置合体中に無 水マレイン酸またはその誘導体を加えて、溶媒は たはラジカル角柱の存在下または不存在下に加熱 反応することによつて容易に行なうことができる。 とこで使用される啓媒としては、nープタン、m ーヘキサン、ローヘブタン、シクロヘキサン、ペ ンゼン、トルエンあるいはキシレン、さらにはそ れらのハロゲン化物であるハロゲン化炭化水素が 挙げられる。なお、本発明において使用される変 性低分子量イソプレン系置合体としては、上述し た変性低分子量イソプレン系置合体の他に、低分 子量イソプレン系重合体に付加導入された無水マ レイン酸基等に、例えばPートルエンスルフオン 酸のような触媒の存在下または不存在下にメタノ ール、エタノール、プロパノール等のアルコール を反応させて無水マレイン酸等に基づくカルポキ

これらの変性低分子量イソプレン系重合体のなかでも、それ自身の長期間にわたる粘度安定性の点から無水マレイン酸を付加した変性イソプレン系電合体の無水マレイン酸差をアルコール誘導体、アミン類の誘導体、イミド類の誘導体の形となって

いる変性低分子量イソプレン系置合体が好ましい。 とのようにして本発明の製造方法における頭化 重合体の出発原料である、変性低分子量イソプレ ン系属合体が製造されるが、ととで重要なことは、 低分子量イソプレン系置合体に付加される無水マ レイン酸またはその誘導体の量(以下、付加量と いう)が前記重合体のイソプレン単量体単位に対 して0.3~12モル劣でなければならないという ことである。すなわち、付加量が低温ぎると最終 的に得られる職化重合体において接着性や、機関 との相応性の改良効果が乏しいものとなり、また 逆に付加量が多過ぎると溶液とした場合に粘度が 高くなり過ぎて作業性の着しく悪いものとなつて しまい、所期の目的を達成することができなくな る。とのような観点からより好ましい付加量は1 ~もモル労である。

変性低分子量イソプレン系置合体の環化方法は、 従来より行なわれている公知の方法が用いられる。 例えば、変性低分子量イソプレン系置合体を、ペ ンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素 の溶媒に溶解した後に、濃硫酸またはp-トルエ ンスルホン静筝の有機スルフオン酸類、四塩化ス ズ、四塩化チタン等のフリーデルクラフツ触媒、 塩化水素、臭化水素等のハロゲン化水素、三塩化 **ホゥ素等の非金属ハロゲン化物、あるいは五酸化** リン、三塩化ホスホリン等のリン化合物を加えて 加熱するととにより得られる。また鉄変性低分子 量ィソプレン系ゴム重合体を界面活性剤の存在下 または不存在下に水を分散させ、水性分散体とし た後に前述の触媒を溶加し、加熱反応させるとと によつても得られる。また、直接ロール等により 触媒とともに加熱語合することによつても得ると とが可能である。かかる環化反応において、本発 明の主旨を損なわない程度に天然ゴム(NB)や 台成イソプレンゴム(IR)を混合して用いるこ とも可能である。溶液中で反応を行なう場合には 変性低分子量イソプレン系ゴム風合体の濃度は5 ~ 8 0 多程度で行なうことができる。反応はいず れの方法をとるにしても、室園~200℃、好まし くは80~150℃の範囲で2~10時間行なわれ

・る。

環化反応は、環化重合体のヨウ素価が100~ 300となるよう、反応温度、反応時間、反応系の 歳度を決めて行なわれる。ヨウ素価が100より小 さいと得られる環化重合体は脆いものとなってしまい、 金科、印刷インキ等の用途への適用は不可能となる。またヨウ素価が300より大きいと、得 られる現化重合体の接着性、密着性が不充分となり、好ましくない。かかる観点よりより好ましい ヨウ素価は170~280の範囲にある。

本発明の方法によって得られる現化量合体は、 本来それが有している耐摩線性、耐薬品性等の特 性を具えていることは無論のこと、改善された接 着性、ポリオレフィン等への溶着性、アルキッド 樹脂等への極性樹脂への相溶性に特徴を有してい るものである。

このような現化重合体は、必要に応じて種々の配合剤を添加して印刷インキ、ポリオレフイン用 塗装剤、防水防蝕用塗料、コーティング剤、コン クリート等の防水是調剤、耐薬品コーティング剤、

は31.000であった。この低分子無イソプレン国合体をトルエンに溶解した後、無水マレイン酸を 的配用合体 100 重量部に対して0.4~20電量部級 加し、180での雰囲気中で提辞することにより無 ポマレイン酸が低分子量イソプレン国合体のイソ プレン単量体あたり 0.27~13.2 モル労付加した変 性低分子低イソプレン関合体を得た。

前記変性低分子取イソプレン重合体 1 0 0 京景 部をトルエン 1 0 0 重量部に溶解し、触媒として Pートルエンスルホン酸 5 京景部を添加し、100 での温度下で解拌して現化反応を行なつた。反応 終了後、冷却し、アンモニア水(2 5 %濃度) 4 重量部を添加して反応を停止し、次いで反応療液 を水洗した後、メタノール中に注ぎ込んで現化賞 合体を分別し、乾燥した。

将られた環化度合体は、黄褐色の固体であり、ウイイス法にて評価したヨウ素価は、第 1 姿のとおりであつた。なお、変性低分子量イソプレン国合体の代りに、未変性低分子量イソプレン国合体を用いて環化反応を行なつたところ、ヨウ素価が

元気絶縁村、ゴムと金銭等の接着剤、フォトレジスト等の感光性機能材料、またはゴムの硬度、モジュラス等の改良のための配合剤として好ました用いられる。さらには、天然ゴム(NR)や合成イソプレンゴム(IR)等から得られる環化宣合体(環化ゴム)に対する、接着性、相溶性等の改良するための配合剤として用いられる。

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例になんら限定されるものではない。

寒施例1

209で、黄褐色の葉化薫合体が得られた。

とのようにして得られた環化配合体 2 0 預景部 を各々トルエン100 薫量部に溶解し、これに酸化 チタン20重量部を加えて、いわゆるインキ配合 物とした。この配合物を0.2 mmのパーコータによ り低密度ポリエチレンフィルム上に塗布し、1晩 室原にて乾燥した。次いで得られた強膜にセロチ ープを貼り、次いでセロテープをはがし、その時 にセロテープによる猿鸌の刺離が認められるか否 かのセロチーブ刺離試験に供し、環化重合体を含 むインキ配合物のポリエチレンフイルムに対する 接着性を評価した。その結果を第1姿に示した。 その結果については、まつたく剥離が認められな い場合を「優」で、18数回に1回の割合で低く一 部に刺離が認められる場合を[町] で、また、毎回 一部に刺離が駆められる場合を「不可」で表わした。 また、同様に、インキ配合物が錐布された前記 ポリエチレンフイルムを手で20数回もみ、塗膜 面の状態の変化を観察し(以下、耐もみ性試験と 称す。)、もみによる強膜面のひび割れの生成状

安

況を評価した。その結果を第1妻に示した。その 結果については、ひび割れがまつたく齧められな い場合には「優」、ひび割れがたまに飽められる場 合には「可」、およびひび削れが多数認められる場

また、環化宣合体10重量部およびアルキッド 樹脂(日立化成工業機製、商品名フタルキッド 555-50)10重量部をトルエン100重量部に潜 解し、族密液をスライドガラスに統延し、次いで 乾燥した。得られた被薦の状態を観察し、選化賞 合体のアルキッド樹脂に対する相称性を飼べた似 下、相府性試験と称す。)。その結果を第1表に 示した。その紡果について、均一で透明な被膜が 形成されている場合には「優」で、充分ではないが 一応通明性のある被膜が成形されている場合には 「可」で、また不透明で相分離が認められる被膜が 無水マレイン静が11.9モル劣および12.5モル%付 加された変性低分子量イソプレン重合体を用いた 場合には、溶解作業性が著しく悪いものであった。

合には「不可」で扱わした。

	1	2	5	4	5	6	7.	8
変性 FIPの MAnの付加 態(モル劣)	o	0.27	0,33	1.1	3.3	5.9	11,9	12,5
環化 重合体 のヨウ素価 (ウイイス法)	209	211	211	212	2 1 5	217	220	220
セロテープ 料離 試験 結	ł	町	良	5 E	侵	便	便	優
耐もみ 性 試験 結果	不可	不可	良	優	優	簑	便	· 6 E
相溶性試験結果	不可	可	錘	· #	便	優	司	不可

実施例2

無水マレイン酸の豚加量を2重量部とすること 以外は、実施例1と同様にして、無水マレイン酸 の付加量が 1.5 モル劣の変性低分子量イソプレン 重合体を得た。

この変性低分子量イソプレン重合体 100 意量 部をトルエン 50 重量部に溶解し、触媒として濃 硫酸(98%)5重量部および四塩化チタン5重 景部を彫加し、100℃の麹度で攪拌し、悪化反 応を行なつた。反応終了後は、実施例1と同様に して現化煮合体を分別し、乾燥した。

得られた現化度合体は、費褐色の関体であり、 そのヨウ薬価は201であつた。

"この現化重合体を、実施例1と同様に、セロテ ープ剝離試験、耐もみ性試験および相密性試験に 供し、その接着性および相応性等の性能を開べた。 その結果を第2次に示すが、前記環化賞合体は、 いずれの試験においても優れた性能を示すもので あつた。

実施例 3

実施例1において、nーブチルリチウムの使用 最をかえることにより、シスー1,4結合量が85 劣で粘度平均分子量が 5 8,000 である低分子量イ シブレン単合体を得た。実施例にと同様にして該 **飛合体に無水マレイン酸を反応させ、無水マレイ** ン酸の付加量が 2.4 モル%の無水マレイン酸変性 低分子量イソプレン東合体を作つた後、70℃の **棚形下でメタノールを接触させることにより、マ** レイン粉モノメチルエステルの付加した変性低分 子根イソプレン関合体を得た。

この変性順合体 100 産業部をトルエン 100 **粛景郎に溶解し、触媒としてpートルエンスルホ** ン裁10 重量部を添加し、100 ℃ に保持して提 井下に反応を行なつた後、アンモニア水 10 黒黒 部の振加により、反応を停止し、反応液を水洗し た後、メタノール中に注ぎ、環化重合体を分別し、 次いで乾燥した。

てのようにして得られた環化重合体は、黄色の **附体であり、ヨウ素価 2 5 8 のものであつた。**

この現化獻合体を、実施例りと同様に、セロテ

特期昭57-145103(6)

箪 2 委

使用した環化重合体 の(製造) 実施例	実施例2	実施例 5	実施例4
セロテーブ制能試験 の結果	優	委	Œ
耐もみ性試験の結果	便	便	便
相群性試験の結果	優	便	Œ

第1表から明らかなように、実施例2~4で得 られた夢化罵合体は、いずれも優れた密着性、樹 附との相称性を示すが、比較例1の現化電合体は 南角性も不充分であり、また相搭性も劣るもので ある。

> 特許出願人 株式会社 クラレ. 代 难 人 弁理士 本 多

ープ剝離試験、耐もみ性試験。および相応性試験 に供し、その性能を調べた。その結果を第2 長に 示すが、この現化黒合体は、接着性。相溶性に優 れたものであつた。

実施例 4

実施例 1 で用いた無水マレイン酸を付加した変 性低分子量イソプレン重合体に、ジメチルアモノ プロピルアミンを加え、付加した無水マレイン酸 夢を半アミド化し、さらに該半アミド化物を150 ℃で切熱することにより、N-(ジメチルアモノ プロピル)-マレインイミドが付加した変性低分 子量イソブレン宣合体を得た。

該変性軍合体を用い、実施例1と同様の方法に より璟化反応を行ない、黄褐色でヨウ素価が227 の芽化薫合体を得た。

この現化蛋合体を実施例1と同様に、セロテー ブ制艦試験,耐もみ性試験および相溶性試験に供 し、その性能を調べた。その結果を第2妻に示す が、この甕化富合体は、接着性。相格性に優れた ものであつた。

手続補正書(自務)

特許庁長官 島田春樹 殿

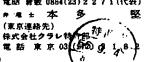
1. 事件の表示

特顧昭 56 - 50686号

- 2. 発明の名称 環化監合体の製造方法
- 補正をする者 事件との関係 特許出願人 倉敷市洞津1621番地 (108) 株式会社 ク 林次男 代表取締役 節
- 4. 代 理 人.

含敷市酒津青江山2045の1 株式会社 ク 9 電話 倉敷 0864(23)2 2 7 1(代表)

(6747) # 4 ± 本

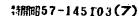


5. 補正の対象

明制書の「発明の詳細な説明」の概

6. 補正の内容

- (1) 明細書第4頁第4~5行に記載の「最終的に 得られる現化豊合体がフィルムとしての性能が 劣つたものとなり」を「最終的に得られる躁化 **麗合体をフィルムとしたとまそのフィルム物性** が劣つたものとなり」と訂正する。
- (2) 開第 8 頁第12~13行に配載の「かかる誘導体 化の反応」を「かか誘導体を得るための反応」と 訂正する。
- (3) 同第15頁第1~2行に記載の「この低分子量 イソプレン混合体」を「この低分子量イソプレ ン煮合体(第1喪中、PIPと略配す)」と訂正 する。
- (4) 同第2頁第2行に記載の「無水マレイン酸」 を「無水マレイン酸(第1妻中、 MAn と略配 す)」と訂正する。
- (6) 同第16頁に記載の第1表を次のとおりに訂正 する。



比較例 Ħ HERE 夹 験 4 5 8 変性 PIPの MAnの付加 0.2 7 0.3 3 1.1 3. 3 5.9 1 1.9 1 2.5 量(モル劣) 環化宣合体 のヨウ素価 209211211212215217220220 (ウイイス法) セロテーブ 不可 夠離試験 वा गु 優 優 簑 耐もみ性 不时不可 गु 便 便 簑 便 優 試験結果 相常性 不町 町 優 可 不可 試験結果

鄉

. 1

変性 PIP : シスー 1,4 結合85%、粘度平均分子 量31,000の低分子量イソプレン国合体

に無水マレイン酸を付加した変性低

営合体を意味する。

MLAn : 無水マレイン酸を意味する。

(6) 第19頁第6行に記載の「実施例1で用いた」を「実施例1の実験 M4で用いた」と訂正する で 第20頁第2 安の下に記載の「第1安から明まからない。 実施例2~4で得られた環化化を示すが、比較例1の環化組合体は密着性を示すが、比較例1の環化組合体は密着性を示すが、また相解性も劣るものである。」を「第2安から明らかなように、実施例2~4で得られた環化組合体は、いずれも優れた密性・機脂との相応性を示す。」と訂正する。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FABED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.